

PAT-NO: JP408176409A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08176409 A
TITLE: CONDUCTIVE RESIN PASTE
PUBN-DATE: July 9, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ITO, SHINGO	
OKUBO, HIKARI	
KOBAYASHI, MICHIO	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SUMITOMO BAKELITE CO LTD	N/A

APPL-NO: JP06322019
APPL-DATE: December 26, 1994

INT-CL (IPC): C08L063/00 , C08G059/40 , C08K003/08 , C09J009/02 , H01B001/22

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a high-reliability conductive resin paste which does not cause defects in characteristics of integrated circuits, etc., nor solder reflow crack in thin packages by compounding a silver powder, an epoxy resin liq. at a normal temp., and a specific reaction product of a phenol compd. with a silicone compd.

CONSTITUTION: This contains, as the essential components, 60-85wt.% silver powder, an epoxy resin liq. at a normal temp., and 1-20wt.% reaction product obtd. by the hydrosilation of a compd. having at least one alkenyl group and at least two phenolic hydroxyl groups with a silicone compd. of the formula (wherein each R1 is independently CH3 or OCH3 provided at least two R1's are CH3).

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-176409

(43) 公開日 平成8年(1996)7月9日

(51) IntCl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 63/00	NKU			
C 0 8 G 59/40	N J J			
C 0 8 K 3/08				
C 0 9 J 9/02				
H 0 1 B 1/22		A		

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平6-322019	(71) 出願人	000002141 住友ベークライト株式会社 東京都品川区東品川2丁目5番8号
(22) 出願日	平成6年(1994)12月26日	(72) 発明者	伊藤 慎吾 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住 友ベークライト株式会社内
		(72) 発明者	大久保 光 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住 友ベークライト株式会社内
		(72) 発明者	小林 道雄 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住 友ベークライト株式会社内

(54) 【発明の名称】 導電性樹脂ペースト

(57) 【要約】

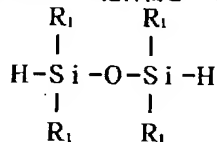
【構成】 (A) 銀粉、(B) 常温で液状のエポキシ樹脂、(C) ジアリルビスフェノールAと1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンをハイドロシリル化反応により得られる反応生成物を必須成分とする導電性樹脂ペーストであって、かつ全導電性樹脂ペースト中に(A)成分を60~85重量%、(C)成分を1~20重量%含む導電性樹脂ペースト。

【効果】 硬化物の弾性率が低く、銅フレームへの大型チップの接着に適しており、銅フレームとシリコンチップの熱膨張率の差に基づき、特性不良を防ぐことができる高信頼性の半導体素子接着用の導電性樹脂ペーストである。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 銀粉、(B) 常温で液状のエポキシ樹脂、(C) 1分子内に少なくとも1個のアルケニル基及び少なくとも2個のフェノール性水酸基を有する化合物と式(1)で示されるシリコン化合物をハイドロ*



(R₁ は、CH₃、又はOCH₃で、少なくとも2個はCH₃)

【請求項2】 ジアリルビスフェノールAと式(1)で示されるシリコン化合物との反応モル比が2:1〜1.5:1で得られる反応生成物(C)である請求項1記載の導電性樹脂ペースト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はIC、LSI等の半導体素子を金属フレーム等に接着する導電性樹脂ペーストに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年のエレクトロニクス産業の著しい発展に伴い、トランジスタ、IC、LSI、超LSIと半導体素子における回路の集積度は急激に増大している。このため、半導体素子の大きさも、従来長辺が数mm程度だったものが10数mmと飛躍的に増大している。又リードフレームも従来の42合金から熱伝導性も良く安価である銅材が主流となりつつあり、一方、半導体製品の実装方法は表面実装法にしか高密度実装化のため、半導体素子は大型化しているにもかかわらずパッケージの封止サイズは小さくなってきている。このような半導体製品の動向に伴い、半導体製品の構成材料に対する要求性能も変化してきており、半導体素子と金属フレームを接合するダイボンディング用樹脂ペーストに対しても、従来求められていた接合の信頼性のみならず、大型チップと銅フレームの熱膨張率の差に基づく、熱応力を吸収緩和する応力緩和特性、更には薄型パッケージでの表面実装に基づく、耐半田クラック特性が要求されてきている。

【0003】 応力緩和特性は半導体素子の材料であるシリコン等の線熱膨張係数が、 $3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であるのに対し、銅フレームの線熱膨張係数は $20 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ と一桁大きいので、ダイボンディング用樹脂ペーストを加熱硬化した後の冷却過程において、銅フレームの方がシリコンチップより大きな割合で収縮することに基づき、チップの反りひいてはチップクラックあるいはダイボンディング用樹脂ペーストの剥離等を引き起こし、IC、LSI等の半導体製品の特性不良の一因となり得る可能※50

2

*シリル化反応し得られる反応生成物を必須成分とする導電性樹脂ペーストであって、かつ全導電性樹脂ペースト中に(A)成分を60〜85重量%、(C)成分を1〜20重量%含むことを特徴とする導電性樹脂ペースト。

【化1】

(1)

※性がある。このような熱応力を吸収緩和するためにダイボンディング用樹脂ペーストを低弾性率にする必要があるが、従来のエポキシ系ダイボンディング用樹脂ペーストは、熱硬化性樹脂であるため三次元架橋し弾性率が高くなり、大型チップと銅フレームとの熱膨張率の差に基づく、歪を吸収するに至らなかった。一方線状高分子タイプのポリイミド系ダイボンディング用樹脂ペーストは、エポキシ系ダイボンディング用樹脂ペーストに比べ硬化物の弾性率は小さく、チップの反りは改良される。しかし、ポリイミド樹脂をダイボンディング用樹脂ペーストとして用いる場合、塗布作業性の点からN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド等の多量の極性溶剤に溶解して粘度を調整しなければならない。このときの溶剤量はダイボンディング用樹脂ペーストの30重量%にもなり、半導体素子と金属フレームの接着に用いた場合、硬化加熱時の溶剤の抜け後として硬化物中にボイドが発生し、接着強度、熱伝導性及び導電性の低下の原因となり信頼性の面から好ましくない。

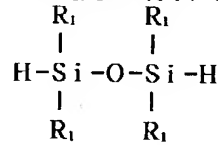
【0004】 又、表面実装あるいは高密度実装を目的としたパッケージサイズの小型化、薄型化に基づく、実装時の熱ストレスの急激な増加により半導体封止材だけでなく、ダイボンディング用樹脂ペーストにも耐リフロークラック性が要求されてきている。ダイボンディング用樹脂ペーストの耐リフロークラック性は、半田リフロー時のストレスを緩和吸収するために、リフロー温度付近で低弾性率であると共に、半田リフローの前処理段階での吸水率が小さく、かつ吸水後でも十分な接合強度、特に加熱状態で十分な引き剥し方向での強度を示すことが必要であるが、エポキシ系及びポリイミド系樹脂ペーストを含めてこれらの特性を満足するものはなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、IC等の大型チップと銅フレームとの組み合わせでもチップクラックやチップの反りによるIC等の特性不良が生じず、かつ薄型パッケージでの半田リフロークラックが発生しない高信頼性の導電性樹脂ペーストを提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) 銀粉、(B) 常温で液状のエポキシ樹脂、(C) 1分子内に少なくとも1個のアルケニル基及び少なくとも2個のフェノール性水酸基を有する化合物と式(1)で示されるシリコン化合物をハイドロシリル化反応し得られる反応*



(1)

(R₁ は、CH₃、又はOCH₃で、少なくとも2個はCH₃)

【0008】成分(C)の硬化剤を用いることにより、従来から用いられているエポキシ樹脂の硬化剤であるフェノールノボラック樹脂と比べて、硬化物の架橋密度が大幅に低下し、低弾性率となるためIC、LSI等の大型チップと銅フレームの組み合わせでも熱膨張率の差に基づく歪を十分吸収する応力緩和特性に優れたものである。又(C)成分中に、非常に柔軟なシロキサン結合を主鎖に導入することで硬化物の凝集力をそれほど低下させることなく、硬化物自体を柔軟にできるので、耐熱性を犠牲にすることなく、従来より問題となっていたエポキシ系樹脂ペーストの欠点である引き剥し方向の接着力を大幅に向上させることができるため、半田リフロー時の熱ストレスによる導電性樹脂ペースト層の剥離が生じにくい、耐リフロークラック性に優れたものである。

【0009】本発明に用いる銀粉は用いる分野が電子電気分野のためハロゲンイオン、アルカリ金属イオン等のイオン性不純物量が10ppm以下であることが望ましい。又形状としてはフレーク状、樹枝状あるいは球状のものを単独あるいは混合して用いることができる。更に粒径に関しては通常平均粒径が2~10μm、最大粒径は50μm程度のものが好ましく、比較的細かい銀粉と粗い銀粉を混合して用いてもよい。全樹脂ペースト中の銀粉量が60重量%未満だと、硬化物の電気伝導性が低下し、85重量%を越えると樹脂ペーストの粘度が高くなり過ぎ塗布作業性の低下の原因となるので好ましくない。又本発明に用いるエポキシ樹脂は常温で液状のものに限定しているが、常温で液状のものでないと銀粉との混練において溶剤を必要とする。溶剤は気泡の原因となり硬化物の接着強度、熱伝導率を低下させてしまうので好ましくない。ここで常温で液状のエポキシ樹脂とは、例えば常温で固形のものでも常温で液状のエポキシ樹脂と混合することにより常温で安定して液状を示すものを含む。

【0010】本発明に用いるエポキシ樹脂としてはビスフェノールA、ビスフェノールF、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂類とエピクロヒド※50

*生成物を必須成分とする導電性樹脂ペーストであって、かつ全導電性樹脂ペースト中に(A)成分を60~85重量%、(C)成分を1~20重量%含む導電性樹脂ペーストであり、

【0007】

【化2】

※リンとの反応により得られるポリグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル等の脂肪族エポキシ、ジグリシジルヒダントイン等の複素環式エポキシ、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、ジシクロペンタジエンジオキサイド、アリサイクリックジエポキシアジペイトのような脂環式エポキシ、更にはn-ブチルグリシジルエーテル、パーサティック酸グリシジルエステル、スチレンオキサイド、エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、ブチルフェニルグリシジルエーテル等の通常のエポキシ樹脂の希釈剤として用いられるものがあり、これらは単独でも混合して用いても差し支えない。

【0011】本発明で用いる硬化剤は、1分子内に少なくとも1個のアルケニル基及び少なくとも2個のフェノール性水酸基を有する化合物と式(1)で示されるシリコン化合物とをハイドロシリル化反応により反応させた反応生成物であり、全導電性樹脂ペースト中に1~20重量%含まれる。従来より用いられてきた硬化剤であるフェノールノボラック樹脂では、硬化物の架橋密度が高くなるため、弾性率が高くなり応力緩和特性が低下すると共に、特に引き剥し方向の接着力が小さいため大型チップと銅フレームの組み合わせで使用した場合には、半田リフロー時の応力に耐えられず、銀ペースト層の剥離ひいてはパッケージクラックを引き起こしてしまう。

【0012】本発明の1分子内に少なくとも1個のアルケニル基及び少なくとも2個のフェノール性水酸基を有する化合物と式(1)で示されるシリコン化合物とを

ハイドロシリル化反応により反応させた反応生成物は、全導電性樹脂ペースト中に1~20重量%含むが、1重量%未満だと、要求される低底力性・高密着性が望めなく、20重量%を越えると硬化剤量が多くなり過ぎ硬化後、過剰のフェノール性水酸基が未反応の状態に残存するため硬化物の吸水率が大きくなったり、あるいは硬化後も十分な架橋構造となりえず熱時の接着強度が極端に低くなるため好ましくない。1分子内に少なくとも1個のアルケニル基及び少なくとも2個のフェノール性水酸基を有する化合物と式(1)で示されるシリコン化合物とをハイドロシリル化反応により反応させた化合物は、単独あるいは混合して用いてもよく、また他のフェノールノボラック系樹脂と併用しても差し支えない。1分子内に少なくとも1個のアルケニル基及び少なくとも2個のフェノール性水酸基を有する化合物としては、ジアリルビスフェノールA、トリス(〇ーアリルヒドロキシフェニル)メタン、ジ(〇ーアリルヒドロキシフェニル)ヒドロキシフェニルメタン等があり、好ましいのは、ジアリルビスフェノールAである。又式(1)中のR₁は、CH₃、又はOCH₃で、少なくとも2個はCH₃であり、好ましいのは、全てのR₁がCH₃のジシロキサンである。

【0013】また必要に応じ、潜在性アミン硬化剤等の他の硬化剤と併用してもよく、第3級アミン、イミダゾール類、トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスフィン・テトラフェニルボレート等の一般にエポキシ樹脂とフェノール系硬化剤との硬化促進剤として知られている化合物を添加することもできる。本発明においては、必要に応じ可撓性付与剤、消泡剤、カップリング剤等を用いることもできる。本発明の製造方法は、例えば各成分を予備混合した後、3本ロールを用いて混練し、混練後真空下脱泡し樹脂ペーストを得るなどがある。

【0014】以下実施例を用いて本発明を具体的に説明する。配合割合は重量部で示す。実施例、比較例で用いる1分子内に少なくとも1個のアルケニル基及び少なくとも2個のフェノール性水酸基を有する化合物と式(1)で示されるシリコン化合物とをハイドロシリル化反応により反応させた反応生成物の製造方法を製造例として示す。

製造例1

リフラックスコンデンサー、温度計、攪拌機を具備した内容積1リットルの4つ口フラスコに、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン67g、ジアリルビスフェノールA(三井東圧化学(株)・製、以下BPA-C A)300g、ヘキサクロロ白金(IV)酸6水和物(和光純薬工業(株)・製)のイソプロピルアルコール溶液(5重量%)0.1g、リンスタークトラップを使用し、予め共沸脱水したトルエン500gを入れ、4時間攪拌環流反応した。得られた内容物からトルエンを減圧下で留去し、シリコン化合物Aを得た。

製造例2

製造例1と全く同様な装置を用い、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン70g、BPA-CA250g、ヘキサクロロ白金(IV)酸6水和物(和光純薬工業(株)・製)のイソプロピルアルコール溶液(5重量%)0.1g、リンスタークトラップを使用し、予め共沸脱水したトルエン500gを入れ、4時間攪拌環流反応した。得られた内容物からトルエンを減圧下で留去し、シリコン化合物Bを得た。

製造例3

製造例1と全く同様な装置を用い、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン70g、〇ーアリルフェノール140g、ヘキサクロロ白金(IV)酸6水和物(和光純薬工業(株)・製)のイソプロピルアルコール溶液(5重量%)0.1g、リンスタークトラップを使用し、予め共沸脱水したトルエン500gを入れ、4時間攪拌環流反応した。得られた内容物からトルエンを減圧下で留去し、シリコン化合物Cを得た。

【0015】実施例1~5

20 粒径1~30μmで平均粒径3μmのフレーク状銀粉とビスフェノールFエポキシ(エポキシ当量170、常温で液状、以下ビスFエポキシ)、クレジルグリシジルエーテル(エポキシ当量185)、シリコン化合物A(水酸基当量189)、シリコン化合物B(水酸基当量197)、ビスフェノールF(水酸基当量100)、フェノールノボラック樹脂(水酸基当量104)、ジシアジアミド、1, 8-ジアザビシクロウンデセンを表1に示す割合で配合し、3本ロールで混練して導電性樹脂ペーストを得た。

30 【0016】この導電性樹脂ペーストを真空チャンバーにて、2mmHgで30分間脱泡した後以下の方法により各種性能を評価した。

粘度 : E型粘度計(3°コーン)を用い25℃、2.5rpmでの値を測定。

体積抵抗率 : スライドガラス上にペーストを幅4mm、厚さ30μmに塗布し、200℃のオーブン中で60分間硬化した後、硬化物の体積抵抗率を測定。

弾性率 : テフロンシート上にペーストを幅10mm、長さ約150mm厚さ100μmに塗布し、200℃のオーブン中で60分間硬化した後、引張り試験機で試験長100mm、引張り速度1mm/分にて測定し、得られた応力-ひずみ曲線の初期勾配より弾性率を算出。

接着強度 : 9×9mmのシリコンチップをペーストを用いて銅フレームにマウントし、200℃で60秒間熱板上で硬化した。硬化後マウント強度測定装置を用い、240℃での熱時ダイシヤ強度を測定。

50 【0017】チップの反り: 6×15×0.3mmのシリコンチップを銅フレーム(200μm厚さ)にペーストでマウントし、200℃で60秒間硬化した後、チッ

アの反りを表面粗さ計(測定長13mm)で測定。

耐パッケージクラック性: シリカフィラーを約78%含有するビフェノール型エポキシ/フェノールノボラック樹脂系の封止材料を用い下記の条件で成形したパッケージを85℃、85%、120時間吸水処理した後、IRリフロア(240℃、10秒)処理をし、

断面観察により内部クラックの数を測定し耐パッケージクラック性の指標とした。

パッケージ : 80pQFP

(14×20×2.0mm厚さ)

*チップサイズ : 9×9mm(アルミ配線のみ)

リードフレーム : 銅材

成形 : 175℃、2分

ポストモールドキュア : 175℃、8時間

比較例1~7

表2に示す配合割合で実施例と全く同様にして導電性樹脂ペーストを作製した。評価結果を表2に示す。

【0018】

*10 【表1】

	実施例				
	1	2	3	4	5
銀粉	70	70	70	62	82
ビスFエポキシ	12	14	14	14	12
クレジルグリシジルエーテル	8	10	6	6	
シリコン化合物A	10	3		18	
シリコン化合物B			10		2
ビスフェノールF				2	6
フェノールノボラック樹脂		3			
ジシアンジアミド	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3
トリフェニルホスフィン	0.1	0.1	0.1		
1,8-ジアザビスクロウンデセン				0.1	0.1
粘度 (ポイズ)	194	206	180	92	268
体積抵抗率 $\times 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})$	5	3	4	9	1
弾性率 (Kg f/mm ²)	320	350	370	240	450
接着強度 (g f)	7800	8500	8000	8700	7900
チップの反り (μm)	20	30	30	20	40
耐パッケージクラック性 (クラック数/総数)	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
総合評価	○	○	○	○	○

【0019】

※ ※【表2】

表2

	比較例						
	1	2	3	4	5	6	7
銀粉	70	57	83	70	70	70	62
ビスFエポキシ	8	14	7	14	12	12	14
クレジルグリシジルエーテル		6	5	6	8	8	6
シリコン化合物A	25		0.5				
シリコン化合物B		25		0.5			
シリコン化合物C						10	18
ビスフェノールF			5				2
フェノールノボラック樹脂				10			
ジシアンジアミド	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3
トリフェニルホスフィン	0.1	0.1	0.1			0.1	
1,8-ジアザビスクロウンデセン				0.1	0.1		0.1
粘度 (ポイズ)	182	74	290	220	216	170	78
体積抵抗率 $\times 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})$	600	測定不能	0.1	2	2	11	97
弾性率 (Kg f/mm ²)	120	210	630	680	650	350	310
接着強度 (g f)	2400	3200	8300	9500	9100	5100	4800
チップの反り (μm)	20	20	100	120	110	50	40
耐パッケージクラック性 (クラック数/総数)	11/20	15/20	13/20	20/20	20/20	9/20	7/20
総合評価	×	×	×	×	×	×	×

【0020】

【発明の効果】本発明の導電性樹脂ペーストは、硬化物の弾性率が低く銅、42合金等の金属フレーム、セラミック基板、ガラスエポキシ等の有機基板へのIC、LS

★I等の半導体素子の接着に用いることができる。特に銅フレームへの大型チップの接着に適しており、銅フレームとシリコンチップの熱膨張率の差に基づくIC、LS★50 I等の特性不良を防ぐことができ、薄型パッケージに用

いても半田処理時にクラックの発生がなく、従来になか
った高信頼性の半導体素子接着用の導電性樹脂ペースト
である。